

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-217230

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月25日

B 01 J 13/00
C 01 F 7/02
C 01 G 17/00
C 01 G 1/02

C 6345-4G
Z 9040-4G
G 9040-4G
7158-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全15頁)

⑮ 発明の名称 変性金属酸化物ゾル及びその製造法

⑯ 特 願 平2-300455

⑰ 出 願 平2(1990)11月6日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)11月7日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-289410

㉑ 発 明 者 渡 部 淑 胤 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社
中央研究所内

㉒ 発 明 者 鈴 木 啓 太 郎 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社
中央研究所内

㉓ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

㉔ 代 理 人 弁理士 萢 経 夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

変性金属酸化物ゾル及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 4～50ミリミクロンの粒子径を有する原子価3、4又は5の金属酸化物のコロイド粒子を核としてその表面が、 $W O_3/SnO_2$ 重量比0.5～100であって粒子径2～7ミリミクロンである酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径4.5～60ミリミクロンの変性金属酸化物コロイド粒子からなり、そしてこれら全金属酸化物を2～50重量%含む安定なゾル。

(2) 粒子径4～50ミリミクロンの原子価3、4又は5の金属酸化物ゾルを、このゾルに含まれる当該金属酸化物として100重量部と、2～7ミリミクロンの粒子径と0.5～100の $W O_3/SnO_2$ 重量比を有する酸化タングステン-

酸化スズ複合体ゾルをこの複合体として2～100重量部の比率に混合することとを特徴とする、請求項(1)に記載の変性金属酸化物コロイド粒子の安定なゾルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、3～5価金属酸化物コロイド粒子の表面を、2～7ミリミクロンの酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子で被覆することによって形成された、粒子径ほぼ4.5～60ミリミクロンの3～5価金属酸化物の変性コロイド粒子のゾル及びその製造方法に関する。

本発明のゾルは、プラスチックレンズの表面に施されるハードコート剤の成分として、その他種々の用途に用いられる。

(従来の技術)

既に種々の金属酸化物のゾルが知られている。

近年多用されるようになって来たプラスチックレンズの表面を改良するために、この表面に

特開平3-217230 (2)

適用されるハードコート剤の成分として、高い屈折率を有する金属酸化物のゾルが用いられている。

例えば、特公昭63-37142号公報には、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 等の金属酸化物の1～300ミリミクロン粒子を含有させたハードコート剤が記載されている。

酸化タングステン単独の安定なゾルは未だ知られていないが、珪酸塩の添加によって得られる $WO_3 \cdot SiO_2 \cdot M_2O$ (但し、Mはアルカリ金属原子又はアンモニウム基を表わす。)モル比が4～15:2～5:1であるゾルが、特開昭54-52686号公報に提案されている。

また、特公昭50-40119号公報には、 SiO_2 : SnO_2 のモル比が2～1000:1であるケイ酸-スズ酸複合ゾルが提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

けれども、これら従来の金属酸化物ゾル、特にカチオン性の金属酸化物ゾルをハードコート剤の成分として用いると、得られたハードコー

ドコート剤の成分として用いる場合には、塗膜の屈折率を向上させる効果は小さい。

本発明は、高い屈折率、特に1.7以上の屈折率を有する金属酸化物のコロイド粒子の安定なゾルを提供しようとするものである。

本発明の更に他の目的は、プラスチックレンズ表面に施されるハードコート膜の性能向上成分として、そのハードコート用塗料に混合して用いることができる金属酸化物ゾルを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の金属酸化物ゾルは、4～50ミリミクロンの粒子径を有する原子価3、4又は5の金属酸化物のコロイド粒子を核としてその表面が、 WO_3/SnO_2 重量比0.5～100であって粒子径2～7ミリミクロンである酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径4.5～60ミリミクロンの変性金属酸化物コロイド粒子からなり、そしてこれら全金属酸化物を2～50重量%含む

ト剤の安定性が充分でないのみならず、このハードコート剤の硬化被膜の透明性、密着性、耐熱性等も充分でない。また、 Sb_2O_3 ゾルをハードコート剤成分として用いる場合には、 Sb_2O_3 の屈折率が1.65～1.70程度であるから、レンズのプラスチック基材の屈折率が1.6以上のときには、もはやこの Sb_2O_3 ゾルでは硬化被膜の屈折率が充分に向上しない。

上記特開昭54-52686号公報に記載の酸化タングステンのゾルは、タングステン酸塩の水溶液を脱陽イオン処理することにより得られるタングステン酸の水溶液に、珪酸塩を加えることにより得られているが、強酸性においてのみ安定であり、また、ハードコート剤の成分として用いる場合には、塗膜の屈折率を向上させる効果は小さい。

上記特公昭50-40119号公報に記載のケイ酸-スズ酸複合ゾルは、ケイ酸アルカリとスズ酸アルカリの混合水溶液を脱陽イオン処理することにより得られているが、上記同様、やはりハー

安定なゾルである。

本発明の酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子で表面被覆された粒子径4.5～60ミリミクロンの変性された金属酸化物のコロイド粒子のゾルは、0.5～50重量%の原子価3、4又は5の金属酸化物濃度と4～50ミリミクロンの粒子径を有する当該金属酸化物のコロイド粒子のゾルを当該金属酸化物として100重量部と、2～7ミリミクロンの粒子径と0.5～100の WO_3/SnO_2 重量比と0.5～40重量%の WO_3 及び SnO_2 合計濃度を有する酸化タングステン-酸化スズ複合体からなるコロイド粒子のゾルを当該 WO_3 及び SnO_2 合計として2～100重量部の比率に0～100℃で混合することにより、或いは要すれば、この混合によって得られたゾルを濃縮することによって得られる。

本発明の酸化タングステン-酸化スズ複合ゾルの製造に用いられる水溶性タングステン酸塩及び水溶性スズ酸塩の例としては、アルカリ金属、アンモニウム又は水溶性アミンのタングス

特開平3-217230 (3)

テン酸塩及びスズ酸塩が挙げられる。これらアルカリ金属、アンモニウム及びアミンの好ましい例としては、Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンが挙げられる。特に、タングステン酸ナトリウム Na₂WO₄・2H₂O 及びスズ酸ナトリウム Na₂SnO₃・3H₂O が好ましい。また、酸化タングステン、タングステン酸、スズ酸等をアルカリ金属水酸化物の水溶液に溶解したものも使用することができる。

用いられる水素型陽イオン交換体としては、通常のものでよく、好都合には、水素型陽イオン交換樹脂を市販品として入手することができる。場合によって用いられるアルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウム、アミン等も市販工

合ゾルの製造は、上記タングステン酸の水溶液と上記スズ酸塩の水溶液とを混合することにより行われる。この混合は充分な攪拌下に、液が凍結する温度より高く、100℃以下、好ましくは、室温～60℃位で行うのがよい。混合すべき液量としては、WO₃/SnO₂重量比で0.5～100程度がよいが、特に2～100が好ましい。この混合は5～100分程度、好ましくは30～60分程度で終了させることができる。この混合により、得られた混合液中には、通常、前記アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アミン等が含まれる。これらアルカリ金属原子、NH₄、又はアミン分子をMで表わすと、この得られた混合液中のWO₃とSnO₂の合計モル数に対し含まれるM₂Oのモル数の比 M₂O/(WO₃+SnO₂) は約0.01～0.44である。

安定性の高い酸化タングステン-酸化スズ複合ゾルを得るには、上記混合によって得られた液中の M₂O/(WO₃+SnO₂) モル比を0.02～0.7程度に調節するのがよい。上記混合により得られ

る製品でよい。アルカリ金属水酸化物の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。

用いられるタングステン酸の水溶液は、上記タングステン酸塩の水溶液を上記陽イオン交換樹脂で100℃以下、好ましくは室温～60℃位の温度で処理することにより容易に得られる。このタングステン酸の水溶液は、コロイド性を有しているためにゲル化し易い性質を有するので、好都合にはゲル化前に用いるのがよい。このタングステン酸の水溶液をつくるのに用いられる上記タングステン酸塩の水溶液としては、WO₃として0.1～15重量%濃度のものが好ましく、タングステン酸の水溶液としても、そのWO₃濃度は、0.1～15重量%程度が好ましい。

用いられるスズ酸塩の水溶液としては、SnO₂濃度0.1～30重量%程度が好ましいが、これより濃くてもよい。場合によっては固体のスズ酸塩も用いることができる。

本発明による酸化タングステン-酸化スズ複

合液中の上記モル比を高める方法としては、この混合液にアルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウム、アミン等を加えることによっても行うことができるが、上記混合液を水素型陽イオン交換樹脂で処理した後に、M₂O/(WO₃+SnO₂)モル比が0.02～0.7となるようにアルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウム、アミン等を加えることによって行うことができる。

上記混合により、或いは更に行われる上記モル比調節後の酸化タングステン-酸化スズ複合ゾルに含まれるWO₃とSnO₂の複合体からなるコロイド粒子は、電子顕微鏡によって観測することができ、通常その大きさは7ミリミクロン以下であり、好ましいゾルの粒子径は通常2～5ミリミクロンである。

上記方法により得られた酸化タングステン-酸化スズ複合ゾルの濃度を高めたいときには、通常の濃縮方法、例えば、蒸発法、限外濾過法等により、ゾルの濃度を高めることができる。特に、限外濾過法は好ましい。この濃縮におい

特開平3-217230 (4)

ても、ゾルの温度は約 100℃以下、特に60℃以下に保つことが好ましい。けれども、 WO_3 と SnO_2 の合計濃度として40重量%以上にも高く濃縮することは、ゾルの安定性が乏しくなるので避けるのがよい。実用上の好ましいこの濃度は2重量%以上であり、特に10~30重量%程度が好ましい。

上記の如くして得られた好ましい酸化タングステン-酸化スズ複合体の水性ゾルは、通常1~9のpHを示し、無色の、透明又はほぼ透明な液である。そして、室温では3ヶ月以上、60℃でも1ヶ月以上安定であり、このゾル中に沈降物が生成することがなく、また、このゾルは増粘したり、ゲル化を起すようなことはない。

上記水性ゾルの水を親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾルと呼ばれる親水性有機溶媒ゾルが得られる。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコー

ル；ジメチルホルムアミド、 N,N' -ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類； N -メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類が挙げられる。

上記水と親水性有機溶媒との置換は、通常の方法、例えば、蒸留置換法、限外濾過法等によって容易に行うことができる。水性ゾルのpHが高い場合には、上記置換の前又は同時に水性ゾルに、例えば、乳酸、酒石酸、くえん酸、グルコン酸、りんご酸、グリコール酸等のオキシカルボン酸を WO_3 と SnO_2 の合計に対し約30重量%以下加えるのがよい。このオキシカルボン酸の有無に係わらず、上記ゾルの媒体の置換の際にもゾルの温度は約 100℃以下、特に60℃以下に保つことが好ましい。

上記のようにして得られた酸化タングステン-酸化スズ複合ゾルのコロイド粒子を、他の原子価3、4又は5の金属の酸化物、例えば、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sb_2O_3 、 In_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、

ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 TeO_2 、 Sb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 等のゾルのコロイド粒子表面に結合させて、当該表面を上記酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子で被覆することにより、そのコロイド粒子を核としてその表面が酸化タングステン-酸化スズ複合体の性質を有するように変性された上記原子価3~5の金属酸化物のコロイド粒子を生成させることができ、そしてこの変性されたコロイド粒子が液媒体に安定に分散したゾルとして得ることができる。

用いられる上記3~5価の金属の酸化物のコロイド粒子は、公知の方法、例えば、イオン交換法、解膠法、加水分解法、反応法等と呼ばれる方法により、約4~50ミリミクロン程度の粒子径を有するコロイド粒子のゾルの形態で容易につくることができる。

上記イオン交換法の例としては、上記金属の酸性塩を水素型陽イオン交換樹脂で処理する方法、或いは上記金属の塩基性塩を水酸基型陰イオン交換樹脂で処理する方法が挙げられる。上

記解膠法の例としては、上記金属の酸性塩を塩基で中和するか、或いは上記金属の塩基性塩を酸で中和させることにより得られるゲルを洗浄した後、酸又は塩基で解膠する方法が挙げられる。上記加水分解法の例としては、上記金属のアルコキシドを加水分解する方法、或いは上記金属の塩基性塩を加熱下加水分解した後、不要の酸を除去する方法が挙げられる。上記反応法の例としては、上記金属の粉末と酸とを反応させる方法が挙げられる。

これら金属酸化物ゾルの媒体は、水、親水性有機溶媒のいずれでもよいが、媒体が水である水性ゾルが好ましい。また、これらゾルのpHとしては、ゾルを安定ならしめる値がよく、通常、1~9程度がよい。本発明の目的が達成される限り、これら金属酸化物ゾルには、任意の成分、例えば、ゾルの安定化のためのアルカリ性物質、酸性物質、オキシカルボン酸等が含まれていてもよい。用いられる金属酸化物ゾルの濃度としては、金属酸化物として 0.5~50重量

特開平3-217230 (5)

%程度であるが、この濃度は低い方がよく、好ましくは1〜30重量%である。また、本発明の安定なゾルが得られる限り、2種以上の上記ゾルの混合物も用いることができる。

前記の酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子によって変性されたこれら3〜5価金属酸化物のコロイド粒子のゾルは、これら3〜5価金属酸化物ゾルをその金属酸化物として100重量部と、上記酸化タングステン-酸化スズ複合ゾルをこのゾルのW₀とSnO₂の合計として2〜100重量部の比率に、好ましくは強撹拌下に混合することによって得られる。この混合は0〜100℃の温度、好ましくは室温〜60℃で行うのが好ましい。そしてこの混合は、5〜10分程度、好ましくは30〜60分程度で終了させることができる。この混合によって得られるべき変性されたコロイド粒子のゾルが、上記3〜5価金属酸化物とW₀とSnO₂の合計2〜40重量%を含有するように、上記混合に用いられる酸化タングステン-酸化スズ複合ゾルの濃度

ゾルの水媒体を親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾルが得られる。この置換は、蒸留法、限外濾過法等通常の方法により行うことができる。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類；N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類が挙げられる。

(作 用)

前記本発明による酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子及びこの粒子によって表面が被覆された変性された3〜5価の金属酸化物のコロイド粒子のいずれもゾル中で負に帯電した粒子であることが見出された。Sb₂O₃のコロイド粒子を除いて、前記例示の3〜5価金属酸化物のコロイド粒子表面は陽に帯電しているから、前記混合によって、この陽に帯電して

及び3〜5価金属酸化物ゾルの濃度を上記混合前に選定してから、これら両ゾルを混合するのが好ましい。けれども、この混合によって得られたゾルの濃度を更に高めたいときには、最大約50重量%まで、常法、例えば、蒸発法、限外濾過法等により濃縮することができる。

上記混合によって得られたゾル中の変性されたコロイド粒子は、電子顕微鏡によって観測することができ、ほぼ4.5〜60ミリミクロンの粒子径を有する。上記混合によって得られたゾルはpHほぼ1〜9を有し、安定である。ゾルのpHを調整したいときには、pHほぼ1〜9の範囲で、上記混合後又は上記濃縮後に、前記アルカリ金属、アンモニウム等の水酸化物、前記アミン、オキシカルボン酸等をゾルに加えることによって行うことができる。特に、上記金属酸化物とW₀とSnO₂の合計濃度が10〜40重量%であるゾルは実用的に好ましい。

上記混合によって得られた変性された金属酸化物のゾルが水性ゾルであるときは、この水性

いるコロイド粒子の周りに負に帯電している酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子が電気的に引き寄せられ、そして陽帯電のコロイド粒子表面上に化学結合によって酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子が結合し、この陽帯電の粒子を核としてその表面を酸化タングステン-酸化スズ複合体が覆ってしまうことによって、変性された3〜5価金属酸化物のコロイド粒子が生成したものと考えられる。しかし、Sb₂O₃コロイド粒子は陽に帯電していないから、この粒子表面にはこの粒子自体の静電引力ではない別の力によって酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子が引き寄せられたことによってSb₂O₃コロイド粒子表面に酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子が結合したものと考えられる。これら生成した負に帯電のコロイド粒子のゾルと、よく知られている負に帯電したシリカゾルとを混合すると、コロイド粒子の凝集は起らずに安定な混合ゾルが得られることは、酸化タングステ

特開平3-217230(6)

ン-酸化スズ複合体のコロイド粒子及びこの粒子によって表面が被覆された変性された3～5価金属酸化物のコロイド粒子のいずれも、安定なゾルを維持できるに充分な負帯電のコロイド粒子であることを示している。

けれども、3～5価金属酸化物からなる粒子径4～50ミリミクロンのコロイド粒子のゾルと、酸化タングステン-酸化スズ複合コロイド粒子のゾルとを混合するときに、 $W0_2$ と SnO_2 の合計量が、上記金属酸化物100重量部に対し2重量部より少ないと、安定なゾルが得られない。このことは、酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子の量が不足するときは、この複合体コロイド粒子による金属酸化物コロイド粒子を核とするその表面の被覆が不充分となり、生成コロイド粒子の凝集が起り易く、生成ゾルを不安定ならしめるものと考えられる。従って、混合すべき酸化タングステン-酸化スズ複合体コロイド粒子の量は、金属酸化物コロイド粒子の全表面を覆う量より少なくてもよい。

化スズ複合体が液中に溶解し易い。更に変性金属酸化物コロイド粒子のゾル中の上記金属酸化物と $W0_2$ と SnO_2 の合計濃度が50重量%を超えるときにも、このようなゾルは不安定となり易い。工業製品として好ましい濃度は10～40重量%程度である。

上記3～5価金属酸化物ゾルと、上記酸化タングステン-酸化スズ複合ゾルを混合するときに、これらゾル中の金属酸化物濃度、 $W0_2$ と SnO_2 の合計濃度のいずれも50重量%を超えるゾルを用いると、上記混合の際にゲル化が起ることがあるので好ましくない。むしろ、この用いられるゾルの濃度は低い方がよいが、濃度が低く過ぎると、混合によって得られたゾルを濃縮する際に、除去すべき液量の増大をもたらす。また、この混合のときに、100℃以上の高温で行うと、酸化タングステン-酸化スズ複合体コロイド粒子が加水分解を受け易い。

3～5価金属酸化物ゾルとして、 SnO_2 ゾル、 ZrO_2 ゾル、 TiO_2 ゾル、 Sb_2O_3 ゾル等を用いる

が、安定な変性金属酸化物コロイド粒子のゾルを生成せしめるに必要な最小量以上の量である。この表面被覆に用いられる量を超える量の酸化タングステン-酸化スズ複合体コロイド粒子が上記混合に用いられたときには、得られたゾルは、酸化タングステン-酸化スズ複合体コロイド粒子のゾルと、生じた変性金属酸化物コロイド粒子のゾルとの安定な混合ゾルに過ぎない。

好ましくは、金属酸化物コロイド粒子をその表面被覆によって変性するには、用いられる酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子の量は、複合ゾル中の $W0_2$ と SnO_2 の合計として、金属酸化物100重量部に対し、100重量部以下がよい。

本発明による変性された金属酸化物の好ましい水性ゾルは、pH1～9を有し、pHが1より低いとそのようなゾルは不安定となり易い。また、このpHが9を超えると、変性金属酸化物コロイド粒子を覆っている酸化タングステン-酸

と、安定性、コロイド粒子の大きさ、変性金属酸化物コロイド粒子の屈折率のいずれも充分な本発明のゾルが得られる。

酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子のゾルも好ましい方法でつくらないときには、実用性に乏しいゾルしか得られない。

タングステン酸塩の水溶液を水素型陽イオン交換樹脂で処理することにより得られるタングステン酸の水溶液と、スズ酸塩の水溶液とを $W0_2/SnO_2$ 重量比2～100に混合することにより得られるゾルの安定性は、この混合によって生成した酸化スズのコロイド粒子と酸化タングステンのコロイド粒子又はタングステン酸の低重合物であるポリアニオンとの結合による酸化タングステンと酸化スズの複合体のコロイド粒子に、スズ酸塩によって導入されたアルカリ金属、アンモニウム、アミン等の陽イオンが安定化の対イオンとして作用して、安定なコロイド粒子が生成したことによるものと考えられる。

けれども、得られたゾル中の $W0_2/SnO_2$ 重量比

特開平3-217230 (7)

が0.5未満では、ゾルが酸性のとき不安定であり、また、この重量比が100を超えると、やはりゾルは安定性を示さない。ゾル中に含まれているアルカリ金属、アンモニウム、アミン等の陽イオンの量が前記 $W_2O/(W_2O_3+SnO_2)$ のモル比として0.01未満のときにも、このようなゾルは安定性に乏しく、また、このモル比が0.7を超えると、このようなゾルを用いて得られる乾燥塗膜の耐水性は低く、実用上好ましくない。高いpHの水性ゾルから上記オルガノゾルをつくる際に加えられるオキシカルボン酸も、ゾルの安定化に貢献するが、その添加量がゾル中の W_2O_3 と SnO_2 の合計に対し30重量%以上にも多いと、このようなゾルを用いて得られる乾燥塗膜の耐水性が低下する。ゾル中のアルカリ金属、アンモニウム、アミン、オキシカルボン酸等の量に対応して、そのゾルのpHが変わる。ゾルのpHが1以下では、ゾルは不安定であり、pHが9以上では、酸化タングステンと酸化スズの複合体のコロイド粒子が液中に溶解し易い。ゾル中の

に共存している酸化タングステンのポリアニオン、極微小粒子等が水と一緒に限外濾過膜を通過して、ゾルの不安定化の原因であるこれらポリアニオン、極微小粒子等をゾルから除去せしめることができる。酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子の水性ゾルは、100℃以上の温度において、このゾル中の酸化タングステンと酸化スズの複合体コロイド粒子が加水分解を受けて溶解したり、これら酸化物が析出し易いので、上記陽イオン交換樹脂による処理、混合、濃縮等の際に100℃以下に保たれる。かかる変化を起させない安全な温度として60℃以下が好ましい。

(実施例)

本発明を下記の実施例と比較例により、更に詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

タングステン酸ナトリウム $Na_2W_2O_7 \cdot 2H_2O$ (試薬一級) の550gを水4850gに溶かすことによ

W_2O_3 と SnO_2 の合計濃度が40重量%以上にも高いと、ゾルはやはり安定性に乏しい。この濃度が薄すぎると非実用的であり、工業製品として好ましい濃度は10~30重量%である。

本発明の製法に代えて、タングステン酸塩とスズ酸塩とが溶解している水溶液を、水素型陽イオン交換樹脂で処理すると、生成コロイド粒子が小さ過ぎたり、酸化スズの析出が起り易い。この水素型陽イオン交換樹脂による処理で得られた液に、上記アルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウム、アミン等を加えることによるゾルの製法は効率的でない。

また、用いられるタングステン酸の水溶液の W_2O_3 濃度が0.1重量%以下では、得られたゾルの濃度が低下し、濃縮の際多量の水の除去を要し効率的でない。反対にこのタングステン酸の水溶液の W_2O_3 濃度が15重量%以上にも高いと、このような水溶液は安定性に乏しく、取り扱いに困難を来し易い。

濃縮において限外濾過法を用いると、ゾル中

り、タングステン酸ナトリウム水溶液5400gを得た。この水溶液は、比重1.086、pH9.79、 W_2O_3 含量7.16重量%であった。

次いで、上記水溶液全量を、水素型陽イオン交換樹脂(オルガノ社製、アンバーライト120B)充填のカラムに通すことにより、タングステン酸の水溶液5690gを得た。この水溶液は、比重1.068、pH1.60、粘度2.0cp、 W_2O_3 含量6.8重量%、 Na_2O 含量0.04重量%であり、黄色透明液であった。また、この水溶液は、室温で放置すると、1時間後にゲル状になった。

別途、スズ酸ナトリウム $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ (試薬一級) を水に溶かすことにより、比重1.244、pH2.8、 SnO_2 含量15.0重量%、 Na_2O 含量6.2重量%のスズ酸ナトリウム水溶液を得た。

次いで、上記製造直後のタングステン酸の水溶液5690gに、上記スズ酸ナトリウム水溶液505gを、室温で強攪拌下に加えることにより、本発明の酸化タングステン-酸化スズ複合

特開平3-217230 (8)

水性ゾルを得た。このゾルは、わずかにコロイド色を呈していたが、ほぼ無色透明であった。そして、比重1.073、pH5.03、粘度1.5cp、 W_0 含量6.25重量%、 SnO_2 含量1.22重量%、 Na_2O 含量0.54重量%、電子顕微鏡観察によるコロイド粒子径約5ミリミクロンであった。また、このゾルは、密閉下の室温放置3ヶ月以上の安定性を有していた。尚、上記値から、このゾル中の W_0 と SnO_2 の重量比 W_0/SnO_2 の値は5.12、 Na_2O/W_0+SnO_2 モル比の値は0.25と夫々算出される。

実施例2

実施例1で得られた水性ゾル3100gを水素型陽イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、比重1.062、pH1.53、粘度1.5cp、 W_0 含量5.69重量%、 SnO_2 含量1.11重量%、 Na_2O 含量0.04重量%の本発明の水性ゾルを得た。上記値から、このゾルの Na_2O/W_0+SnO_2 モル比は0.02と算出される。

次いで、このpH1.53のゾル3400gと、実施例

1で得られたpH5.03のゾル3095gを室温で混合することにより本発明の水性ゾルを得た。ここに得られたゾルは、少しコロイド色を呈していたが、ほぼ無色透明であり、比重1.068、pH2.36、粘度1.5cp、 W_0 含量5.96重量%、 SnO_2 含量1.17重量%、 Na_2O 含量0.28重量%、電子顕微鏡観察によるコロイド粒子径約5ミリミクロンであった。室温放置のテストにより3ヶ月以上安定であった。尚、上記値から算出すると、 W_0/SnO_2 重量比5.12、 Na_2O/W_0+SnO_2 モル比0.135である。

次いで、このpH2.36のゾル6495gを限外濾過法により濃縮したところ、1840gの高濃度ゾルが得られた。このゾルも、すこしコロイド色を呈していたが、ほぼ無色透明であり、比重1.212、pH2.34、粘度2.5cp、 W_0 含量17.1重量%、 SnO_2 含量3.93重量%、 Na_2O 含量0.88重量%、電子顕微鏡観察によるコロイド粒子径約5ミリミクロン、動的光散乱法（米岡、コールター社製N.の装置）による粒子径90ミリミク

次いで、上記製造直後のタングステン酸の水溶液6135gに、スズ酸ナトリウムの水溶液（ SnO_2 含量15.0重量%、 Na_2O 含量52重量%）765gを室温で強攪拌下に加えることにより、本発明の水性ゾル6900gを得た。このゾルは、比重1.073、pH6.72、粘度1.5cp、 W_0 含量5.60重量%、 SnO_2 含量1.67重量%、 Na_2O 含量0.71重量%であった。計算により、 W_0/SnO_2 重量比3.35、 Na_2O/W_0+SnO_2 モル比0.33である。

次いで、上記ゾルをロータリーエバポレーターにより、減圧下濃縮したところ、1610gの高濃度水性ゾルが得られた。この高濃度ゾルは、わずかにコロイド色を呈したが、ほぼ無色透明であり、比重1.385、pH6.68、粘度2.6cp、 W_0 含量24.0重量%、 SnO_2 含量7.14重量%、 Na_2O 含量3.06重量%であり、電子顕微鏡によるコロイド粒子径約5ミリミクロンであった。室温放置テストでも3ヶ月以上安定であった。

実施例4

実施例3

W_0 含量7.16重量%のタングステン酸ナトリウム水溶液5400gを水素型陽イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、タングステン酸の水溶液6135gを得た。この水溶液は、比重1.062、pH1.48、粘度2.5cp、 W_0 含量6.16重量%、 Na_2O 含量0.03重量%であった。従って、 Na_2O/W_0 モル比は、0.018と算出される。

特開平3-217230 (9)

実施例2で得られた比重1.068、pH2.36の水性ゾル3250gに攪拌下、*n*-プロピルアミン22gと酒石酸19gとを加えることにより水性ゾルを得た。このゾルは、比重1.067、pH3.82、粘度1.5cp、 W_0 、含量5.88重量%、 SnO_2 含量1.16重量%、 Na_2O 含量0.28重量%、上記アミン含量0.67重量%、酒石酸含量0.58重量%であった。計算により、 $Na_2O + (アミン) \cdot 0 / W_0 + SnO_2$ モル比0.31、酒石酸/ $W_0 + SnO_2$ 9.52重量%である。

次いで、このゾルをロータリーエバポレーターにより減圧下濃縮することにより、高濃度水性ゾル970gを得た。このゾルは、少しコロイド色を呈していたが、ほぼ無色透明であり、比重1.282、pH3.68、粘度2.3cp、 W_0 、含量1.99重量%、 SnO_2 含量3.93重量%、 Na_2O 含量0.95重量%、上記アミン含量2.27重量%、酒石酸含量1.97重量%であった。このゾルは、メタノールへの分散性が良好であり、室温放置3ヶ月以上の安定性を有していた。

pH5.28(このゾルと水との等重量混合物)、粘度4.0cp、 W_0 、含量17.1重量%、 SnO_2 含量3.37重量%、 Na_2O 含量0.81重量%、*n*-プロピルアミン含量1.94重量%、酒石酸含量1.69重量%、水分3.5重量%であり、室温放置3ヵ月時点で沈降物は全く生成せず、安定であった。

実施例7

タングステン酸ナトリウム $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ の240gを水3200gに溶かすことによりタングステン酸ナトリウム水溶液(W_0 、4.88重量%)3440gを得た。次いでこの水溶液を水素型陽イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、タングステン酸の水溶液4450g(比重1.033、pH1.53)を得た。別途調整された SnO_2 含量15.0重量%のスズ酸ナトリウム Na_2SnO_3 水溶液366gを、上記タングステン酸水溶液3440gと混合することにより酸化タングステン-酸化スズ複合ゾル(I)(比重1.042、pH7.02)3806gを得た。次いでこれを水素型陽イオン交換樹脂のカラムに通すことにより酸性の酸化タングステ

実施例5

実施例2で得られた比重1.212、pH2.34の水性ゾル215gをロータリーエバポレーターに投入し、これに減圧下メタノール3gを少量ずつ連続的に加えながら、ゾルの媒体を留出させることにより、水性ゾルの水がメタノールで置換されたメタノールゾル375gを得た。このゾルは、少しコロイド色を呈していたが、ほぼ無色透明であり、比重0.932、pH3.46(このゾルと水との等重量混合物)、粘度6.2cp、 W_0 、含量9.78重量%、 SnO_2 含量2.25重量%、水分7.5重量%であった。このゾルは、放置中に極微量の沈降物を生じさせたが、その量は放置期間を延ばしても増えず、安定であった。

実施例6

実施例4で得られた高濃度水性ゾル300gについても、実施例5と同様にして、媒体の水をメタノール置換することにより、メタノールゾル350gを得た。このゾルは、少しコロイド色を呈したが、ほぼ無色透明であり、比重0.978、

ン-酸化スズ複合ゾル(I)(比重1.032、pH1.82、 W_0 、2.87重量%、 SnO_2 0.94重量%、 W_0/SnO_2 重量比3.07)5860gを得た。この酸性の酸化タングステン-酸化スズ複合ゾル(I)5860gに上記スズ酸ナトリウム水溶液(SnO_2 15.0%)413gを混合することにより酸化タングステン-酸化スズ複合ゾル(II)(比重1.044、pH7.26)6273gを得た。次いでこれを水素型陽イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより酸性の酸化タングステン-酸化スズ複合ゾル(II)(比重1.032、pH2.07、 W_0 、2.22重量%、 SnO_2 1.55重量%、 W_0/SnO_2 重量比1.44)7556gを得た。

この酸性の酸化タングステン-酸化スズ複合ゾル(II)7556gに上記スズ酸ナトリウム水溶液(SnO_2 15.0%)445gを混合することにより酸化タングステン-酸化スズ複合ゾル(III)(比重1.040、pH7.56)8001gを得た。次いでこの複合ゾルに水22000gを加えた後、水素型陽イオン交換樹脂充填のカラムに通すことによ

特開平3-217230 (10)

り酸性の酸化タングステン-酸化スズ複合ゾル (III) (比重1.013、pH2.61、粘度1.5cp、 W_0 0.77重量%、 SnO_2 0.85重量%、 W_0/SnO_2 重量比0.92)を得た。

更にこの酸性の複合ゾル (III) 21.7kgにイソプロピルアミン 8.0gを加えて酸化タングステン-酸化スズ複合ゾル (IV)を得た。このゾルは比重1.013、pH 4.0、粘度1.3cp、 W_0 0.77重量%、 SnO_2 0.85重量%、 W_0/SnO_2 1.62重量%、 W_0/SnO_2 重量比0.92、イソプロピルアミン0.037重量%、(イソプロピルアミン): $O/(W_0+SnO_2)$ モル比0.035、電子顕微鏡によるコロイド粒子径は5 μm 以下であり、わずかにコロイド色を呈し、ほぼ透明なゾルであった。

実施例8

この実施例では、 SnO_2 水性ゾル (A)、 Sb_2O_3 水性ゾル (B) 及び ZrO_2 水性ゾル (C) が作られた。

(1) SnO_2 ゾル (A) の調製

金属スズ粉末と塩酸水溶液と過酸化水素水溶

液により得られたゲルを硝酸で溶解することにより、比重1.142、pH1.75、粘度5.6cp、 Sb_2O_3 含量13.4重量%、 Na_2O 含量0.0017重量%、電子顕微鏡による粒子径5~15ミリミクロンの Sb_2O_3 水性ゾル (B)を得た。

(3) ZrO_2 ゾル (C) の調製

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解することにより、透明性の高い安定な ZrO_2 水性ゾル (C)を得た。このゾルは、比重1.177、pH 3.85、粘度5.6cp、 ZrO_2 含量22.1重量%、電子顕微鏡による粒子径5ミリミクロンであった。

実施例9

変性 SnO_2 水性ゾルがつくられた。

実施例1で得られたpH2.36の複合ゾル 420gに水 500gを加えて希釈複合ゾルとし、これを上記 SnO_2 水性ゾル (A) 2240g中に強攪拌下、加えることにより安定な低濃度の変性 SnO_2 水性ゾル3160gを得た。このゾルは、比重1.030、pH4.65、粘度1.4cp、 $(W_0+SnO_2)/SnO_2$ 重量比0.45であり、コロイド色を呈しているが透明性

液との反応により得られた比重1.420、pH0.40、攪拌直後の粘度32cp、 SnO_2 含量33.0重量%、 HCl 含量2.55重量%、電子顕微鏡による紡錘状コロイド粒子径10ミリミクロン以下、BET法による粒子の比表面積120 m^2/g 、この比表面積からの換算粒子径7.2ミリミクロン、米国コールター社製N₄装置による動的光散乱法粒子径107ミリミクロン、淡黄色透明の酸化スズ水性ゾル 200gを水1800gに分散させた後、これにイソプロピルアミン 0.8gを加え、次いで、この液を水酸基型陰イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、アルカリ性の酸化スズ水性ゾル (A) 2240gを得た。このゾル (A) は、安定であり、コロイド色を呈しているが、透明性が非常に高く、比重1.029、pH 8.80、粘度1.4cp、 SnO_2 含量2.95重量%、イソプロピルアミン含量0.036重量%であった。

(2) Sb_2O_3 ゾル (B) の調製

特開昭61-227918号に提案の方法により、アンチモン酸ソーダを原料として用い、塩酸との

が高く、電子顕微鏡による粒子径約10ミリミクロン、比表面積104 m^2/g 、比表面積からの換算粒子径8.7ミリミクロン、米国コールター社製N₄装置による動的光散乱法粒子径108ミリミクロンであった。

次いで、上記低濃度の変性 SnO_2 水性ゾル3160gを、分画分子量5万の限外濾過膜の限外濾過装置により濃縮し、高濃度の変性 SnO_2 水性ゾル 517gを得た。このゾルは、比重1.172、pH 4.20、粘度2.8cp、全 SnO_2 13.67重量%、 W_0 3.6重量%、 Na_2O 0.19重量%、イソプロピルアミン0.14重量%であり、 $(W_0+SnO_2)/SnO_2$ 重量比0.35であった。そしてこのゾルは、コロイド色を呈しているが、透明性が高く、室温で3ヶ月以上安定であった。上記限外濾過前後の W_0 含量の値から、限外濾過によりゾルから元の W_0 の約20%が水と一緒に限外濾過膜を通過したことが認められた。

この高濃度ゾルは、メタノールへの良好な分散性を示し、通常の陰イオン帯電のシリカゾル

特開平3-217230 (11)

と混合することにより安定な混合ゾルが得られる。また、この高濃度ゾルの乾燥被膜は、1.84の屈折率を示した。

実施例10

変性 SnO_2 水性ゾルがつくられた。

実施例1で得られたpH2.35の複合ゾル(WO_3 5.96重量%、 SnO_2 1.17重量%、 WO_3+SnO_2 7.13重量%) 420gに水 500gを加えて希釈複合ゾルとし、これを実施例8で作成したアルカリ性酸化スズ水性ゾル(A) 3390g中に強攪拌下に加え、更にイソプロピルアミン 0.6gを加えることにより安定な低濃度の変性 SnO_2 水性ゾル 4310gを得た。このゾルは、比重1.028、pH 6.97、粘度 1.4cp、 $(\text{WO}_3+\text{SnO}_2)/\text{SnO}_2$ 重量比 0.30であり、コロイド色を呈しているが透明性が高かった。

次いでこの低濃度の変性 SnO_2 水性ゾル 4310gを、分画分子量5万の限外濾過膜の限外濾過装置により濃縮し、高濃度の変性 SnO_2 水性ゾル 410gを得た。このゾルは比重1.325、pH

が透明性が高かった。

次いでこの低濃度の変性 SnO_2 ゾル 11048gを、分画分子量5万の限外濾過膜の濾過装置により濃縮し、高濃度の変性 SnO_2 水性ゾル 940gを得た。このゾルは比重1.332、pH7.10、粘度 4.0cp、全 SnO_2 29.3重量%、 WO_3 1.85重量%、 $(\text{WO}_3+\text{SnO}_2)/\text{SnO}_2$ 重量比 0.14、イソプロピルアミン0.38重量%であった。このゾルは、コロイド色を呈しているが、透明性が高く、室温で3ヶ月以上安定であった。上記限外濾過前後の WO_3 の値から元の WO_3 の約5重量%が水と一緒に限外濾過膜を通過したことが認められた。このゾルはメタノールへの分散性も良好で、通常の陰イオン帯電のシリカゾルとも安定に混合することができた。

実施例12

変性 SnO_2 水性ゾルがつくられた。

実施例7で得られた酸化タングステン-酸化スズ複合ゾル(IV) 7410gに実施例8で作成したアルカリ性酸化スズ水性ゾル(A) 8136gを

6.35、粘度 6.2cp、全 SnO_2 25.4重量%、 WO_3 5.2重量%、 $(\text{WO}_3+\text{SnO}_2)/\text{SnO}_2$ 重量比 0.25、イソプロピルアミン0.39重量%であった。このゾルは、コロイド色を呈しているが透明性が高く、室温で3ヶ月以上安定であった。上記限外濾過前後の WO_3 の値から元の WO_3 の約15重量%が水と一緒に限外濾過膜を通過したことが認められた。このゾルはメタノールへの分散性が良好で、通常の陰イオン帯電のシリカゾルとも安定に混合することができた。

実施例11

変性 SnO_2 水性ゾルがつくられた。

実施例7で得られた酸化タングステン-酸化スズ複合ゾル(IV) (WO_3+SnO_2 1.62重量%) 2370gに実施例8で作成したアルカリ性酸化スズゾル(A) (SnO_2 2.95重量%) 8678gを強攪拌下に加えることにより安定な低濃度の変性 SnO_2 ゾル 11048gを得た。このゾルは比重1.026、pH7.50、粘度 1.4cp、 $(\text{WO}_3+\text{SnO}_2)/\text{SnO}_2$ 重量比 0.15でありコロイド色を呈してい

強攪拌下に加えることにより安定な低濃度の変性 SnO_2 水性ゾル 15546gを得た。このゾルは、比重1.0222、pH6.42、粘度 1.4cp、 $(\text{WO}_3+\text{SnO}_2)/\text{SnO}_2$ 重量比 0.50であり、コロイド色を呈しているが透明性が高かった。

次いでこの低濃度の変性 SnO_2 ゾル 15546gを、分画分子量5万の限外濾過膜の限外濾過装置により濃縮し、高濃度の変性 SnO_2 水性ゾル 1440gを得た。このゾルは比重1.256、pH6.21、粘度 6.8cp、全 SnO_2 20.7重量%、 WO_3 3.63重量%、 $(\text{WO}_3+\text{SnO}_2)/\text{SnO}_2$ 重量比 0.46、イソプロピルアミン0.35重量%であった。このゾルは、コロイド色を呈しているが透明性が高く、室温で3ヶ月以上安定であった。上記限外濾過前後の WO_3 の値から元の WO_3 の約10重量%が水と一緒に限外濾過膜を通過したことが認められた。このゾルはメタノールへの分散性も良好で、通常の陰イオン帯電のシリカゾルとも安定に混合することができた。

実施例13

特開平3-217230 (12)

変性SnO₂メタノールゾルがつくられた。

実施例9で得られた高濃度の変性SnO₂水性ゾル 510gにイソプロピルアミン 1.8gと酒石酸 1.8gが加えられたゾルを、ロータリーエバポレーター中減圧下、メタノール4gを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性SnO₂メタノールゾル 430gを得た。このゾルは、比重0.974、pH6.29（水との等重量混合物）、粘度 3.0cp、全SnO₂ 16.23重量%、W₀ 4.27重量%、水分 2.9重量%、イソプロピルアミン 0.585重量%、酒石酸 0.419重量%であった。このゾルは、極微量の沈降物を含んでいたが、コロイド色を呈し、透明性も高かった。そして室温3ヶ月放置後も、当初の沈降物量の増加がなく安定であった。

実施例14

変性SnO₂メタノールゾルがつくられた。

実施例10の高濃度の変性SnO₂水性ゾル 410gに酒石酸 2.3g、ジイソブチルアミン 7.4g、

実施例11の高濃度の変性SnO₂水性ゾル 940gに酒石酸 5.6g、ジイソブチルアミン 8.5g、消泡剤（サンノブコ社製 SNディフォーマー 483）1滴を加えた後、ロータリーエバポレーターにて減圧下、メタノール12gを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性SnO₂メタノールゾル 950gを得た。このゾルは比重 1.120、pH 7.10（水との等重量混合物）、粘度 7.5cp、全SnO₂ 29.0重量%、W₀ 1.83重量%、W₀+SnO₂ 30.8重量%、水分 3.0重量%、イソプロピルアミン 0.34重量%、ジイソブチルアミン0.82重量%、酒石酸 0.59重量%であった。尚、アミンはメタノール置換時その約10重量%が揮散により失われた。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。このゾルの乾燥物の屈折率は1.83であった。

実施例15

消泡剤（サンノブコ社製 SNディフォーマー 483）1滴を加えた後、ロータリーエバポレーターにて減圧下、メタノール6gを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性SnO₂メタノールゾル 410gを得た。このゾルは比重1.096、pH 8.34（水との等重量混合物）、粘度 4.5cp、全SnO₂ 25.4重量%、W₀ 5.2重量%、W₀+SnO₂ 30.6重量%、水分 2.3重量%、イソプロピルアミン 0.35重量%、ジイソブチルアミン 1.62重量%、酒石酸 0.56重量%であった。尚、アミンはメタノール置換時その約10重量%が揮散により失われた。

このゾルは、コロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。

このゾルの乾燥物の屈折率は1.84であった。

実施例15

変性SnO₂メタノールゾルがつくられた。

変性SnO₂メタノールゾルがつくられた。

実施例12の高濃度の変性SnO₂水性ゾル1440gに酒石酸 7.0g、ジイソブチルアミン12.0g、消泡剤（サンノブコ社製 SNディフォーマー 483）2滴を加えた後、ロータリーエバポレーターにて減圧下、メタノール21gを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性SnO₂メタノールゾル1160gを得た。このゾルは比重 1.118、pH 6.82（水との等重量混合物）、粘度 8.5cp、全SnO₂ 25.7重量%、W₀ 4.5重量%、W₀+SnO₂ 30.2重量%、水分 2.5重量%、イソプロピルアミン 0.37重量%、ジイソブチルアミン 0.93重量%、酒石酸 0.60重量%であった。尚、アミンはメタノール置換時その約10重量%が揮散により失われた。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。このゾルの乾燥物の屈折率は1.84であった。

特開平3-217230 (13)

実施例 17

変性 Sb_2O_3 水性ゾルがつくられた。

実施例 8 の Sb_2O_3 水性ゾル (B) 1036 g に、実施例 1 で得られた pH2.36 の複合ゾル 590 g を強撹拌下に加え、更に *n*-プロピルアミン 7.0 g を加えることにより安定な低濃度の変性 Sb_2O_3 水性ゾル 1626 g を得た。

次いで、この低濃度ゾルを分画分子量 5 万の限外濾過膜で濃縮することにより高濃度の変性 Sb_2O_3 水性ゾル 890 g を得た。このゾルは、比重 1.214、pH2.81、粘度 2.2cp、 Sb_2O_3 15.7 重量%、 WO_3 3.52 重量%、 SnO_2 0.84 重量%、 Na_2O 0.18 重量%、*n*-プロピルアミン 0.72 重量%、 $(WO_3+SnO_2)/Sb_2O_3$ 重量比 0.28 であった。このゾルは、コロイド色を呈しているが、透明性が高く、室温 3 ヶ月以上安定であった。そして、このゾルはメタノールへの良好な分散性を示し、乾燥被膜の屈折率 1.74 を示した。

実施例 18

変性 Sb_2O_3 メタノールゾルがつくられた。

記希釈複合ゾル 430 g を強撹拌下に加え、更にイソプロピルアミン 3.0 g を加えることにより安定な低濃度の変性 ZrO_2 水性ゾル 1930 g を得た。

更に、この低濃度の変性 ZrO_2 ゾルを、ロータリーエバポレーター中減圧下濃縮することにより、高濃度の変性 ZrO_2 水性ゾル 315 g を得た。このゾルは、比重 1.184、pH7.05、粘度 2.4 cp、 ZrO_2 14.0 重量%、 WO_3 4.35 重量%、 SnO_2 0.85 重量%、イソプロピルアミン 0.95 重量%、 $(WO_3+SnO_2)/ZrO_2$ 重量比 0.37 であった。このゾルはコロイド色を呈し、やや透明性が低い。室温 3 ヶ月以上安定であった。そして、このゾルはメタノールへの良好な分散性を示し、通常の陰イオン帯電のシリカゾルとも安定に混合できた。このゾルの乾燥被膜の屈折率は 1.95 であった。

実施例 20

この実施例では、上記実施例 9～19 で得られた本発明の変性金属酸化物ゾルを用いてハード

実施例 17 で得られた高濃度の変性 Sb_2O_3 水性ゾル 250 g に、ロータリーエバポレーター中、減圧下 2.5g のメタノールを加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性 Sb_2O_3 メタノールゾル 335 g を得た。このゾルは、比重 0.946、pH3.69 (水との等重量混合物)、粘度 12.8cp、 Sb_2O_3 11.8 重量%、 WO_3 2.7 重量%、 SnO_2 0.62 重量%、水分 6.1 重量%、*n*-プロピルアミン 0.52 重量% であった。このゾルは、コロイド色を呈していたが、透明であり、室温 3 ヶ月以上安定であった。

実施例 19

変性 ZrO_2 水性ゾルがつくられた。

実施例 8 の ZrO_2 水性ゾル (C) 200 g に水 1300 g を加えて希釈 ZrO_2 水性ゾルをつくった。別述、実施例 1 で得られた pH2.36 の複合ゾル 230 g に水 200 g を加えて希釈複合ゾルとした。

次いで、上記希釈 ZrO_2 水性ゾル 1500 g に、上

コート剤をつくり、ハードコート被膜の性能をテストした。

バインダーとしては、メチルトリメトキシシラン 150 重量部にイソプロパノール 400 重量部を加え、撹拌下 0.1N 塩酸 12 重量部と、水 50 重量部を滴下した後、更に 10 時間撹拌し、次いで室温に 16 時間放置した後、イソプロピルアミン 0.6 g を加えて pH をほぼ中性に調整することにより得られたメチルトリメトキシシランの加水分解液が用いられた。

11 種類のハードコート剤は、上記バインダー 612 g に、上記実施例 9～19 で得られた高濃度の変性金属酸化物水性ゾル及び同メタノールゾルのいずれか 300 g と、市販のシリコン系界面活性剤 0.2 g と、市販の紫外線吸収剤 0.1 g とを加え、4 時間撹拌することによりつくられた。

基材としては、アルカリ処理後よく洗浄したジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体のレンズ (商品名、CR-39) が用意され

特開平3-217230 (14)

た。

次いで、このレンズを上記ハードコート剤中に浸漬した後とり出し、室温に放置した後、120℃で2時間硬化させることにより、上記レンズ上にハードコート被膜を形成させた。この被膜はレンズに強く密着しており、屈折率、密着性及び透明性も高かった。

下記比較例1と2には、安定性に乏しい酸化タングステン-酸化スズ複合ゾルの例が、そして比較例3には安定性に乏しい変性 ZrO_2 水性ゾルの例が、更に比較例4には、実施例8の変性されていない ZrO_2 水性ゾル(C)を用いてハードコート被膜を形成させた例が示されている。

比較例1

WO_3 含量7.16重量%のタングステン酸ナトリウムの水溶液を、水素型陽イオン交換樹脂充填のカラムに通すことによりタングステン酸の水溶液1420gを得た。この水溶液は、比重1.068、pH1.60、粘度2.0cp、 WO_3 含量6.8重量%、 Na_2O 含量0.04重量%であった。

ター中、減圧下に濃縮したところ、濃縮の進行と共に白濁を呈した。

別途、上記ゾルに攪拌下、水素型陽イオン交換樹脂を加えることによりpHを低下させたところ、pHが約5に至ったときゾルは増粘を起し、安定なゾルは得られなかった。

上記 WO_3 、 SnO_2 、 Na_2O の各含量によれば、このゾルは WO_3/SnO_2 重量比1.75、 $Na_2O/(WO_3+SnO_2)$ モル比0.32である。

比較例3

実施例8で得られた ZrO_2 水性ゾル(C) 200gに水1300gを加えて希釈ゾルとし、これに攪拌下、実施例1で得られたpH2.36の複合ゾル10gを加えたところ、混合物は白濁すると共に増粘を起し、安定なゾルが得られなかった。また、この混合物を通常の陰イオン帯電のシリカゾルに加えたところ、著しいゲル化を起した。この混合物では $(WO_3+SnO_2)/ZrO_2$ 重量比が0.016であり、加えられた複合ゾル量は不足していることを示している。

別途調製された SnO_2 含量15.0重量%、 Na_2O 含量6.2重量%のスズ酸ナトリウムの水溶液5gを、上記タングステン酸の水溶液1420g中に攪拌下加えることにより水性ゾルを得たが、このゾルは約1時間後にゲル化した。製造直後のこのゾルは、比重1.068、pH1.62、 WO_3 含量6.78重量%、 SnO_2 含量0.053重量%、 Na_2O 含量0.062重量%であり、 WO_3/SnO_2 重量比は128、 $Na_2O/(WO_3+SnO_2)$ モル比は0.034と算出される。

比較例2

実施例2で得られた比重1.062、pH1.53の水性ゾル2100gと、 SnO_2 含量15.0重量%、 Na_2O 含量6.2重量%のスズ酸ナトリウムの水溶液300gとを攪拌下に混合することにより水性ゾルを得た。このゾルは、わずかにコロイド色を呈し、ほぼ無色透明であり、比重1.079、pH8.02、粘度1.5cp、 WO_3 含量4.98重量%、 SnO_2 含量2.85重量%、 Na_2O 含量0.81重量%であった。

次いで、このゾルをロータリーエバポレー

比較例4

実施例20のハードコート被膜の性能テストにおいて、変性金属酸化物ゾルの代りに、実施例8による ZrO_2 水性ゾル(C)を用いた他は同様にして、ハードコート被膜を形成させたが、被膜は、屈折率が高いが、くもりを示し、また、透明性、密着性、耐候性のいずれも不十分であった。

(発明の効果)

本発明によって得られる酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子のゾルは、無色透明であって、その乾燥塗膜は約1.8~1.9の高い屈折率を示し、また、結合強度、硬度のいずれも高く、耐水性及び付着性も大である。更に、帯電防止性、耐熱性、耐摩耗性等も良好である。この酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子によって表面変性された3~5価金属酸化物のコロイド粒子のゾルも無色透明であって、その乾燥塗膜は約1.7~2.2の屈折率を示し、やはり、上記酸化タングステン-酸

特開平3-217230 (15)

化スズ複合体のコロイド粒子のゾルと同様の優れた性能を示す。

これらのゾルは、pHほぼ1～9において安定であり、工業製品として供給されるに十分な安定性も与えることができる。

これらのゾルは、そのコロイド粒子が負に帯電しているから、他の負帯電のコロイド粒子からなるゾルとの混和性が良好であり、例えば、シリカゾル、五酸化アンチモンゾル、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤、ポリビニルアルコール等の水溶液、アニオン性又はノニオン性の樹脂エマルジョン、水ガラス、りん酸アルミニウム等の水溶液の如き分散体と安定に混合し得る。

このような性質を有する本発明のゾルは、プラスチックレンズ上にハードコート膜を形成させるための屈折率、染色性、耐薬品性、耐水性、耐候性、耐摩耗性等の向上成分として特に有用であるが、その他種々の用途に用いることができる。

これらのゾルを有機質の繊維、繊維製品、紙等の表面に適用することによって、これら材料の難燃性、表面滑り防止性、帯電防止性、染色性等を向上させることができる。また、これらのゾルは、セラミックファイバー、ガラスファイバー、セラミックス等の結合剤として用いることができる。更に、各種塗料、各種接着剤等に混入して用いることによって、それらの硬化塗膜の耐水性、耐薬品性、耐候性、耐摩耗性、難燃性等を向上させることができる。その他、これらのゾルは、一般に、金属材料、セラミックス材料、ガラス材料、プラスチック材料等の表面処理剤として用いることができる。更に、触媒成分としても有用である。

特許出願人 日産化学工業株式会社

代理人 井理士 専 優 美

(ほか2名)

